

[Akceptuje](#)

W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej [Polityce Prywatności](#)

[Portal Informacje](#) [Katalog firm](#) [Praca](#) [Szkolenia](#) [Wydarzenia](#) [Porównania międzylaboratoryjne](#)
[Kontakt](#)



[Laboratoria](#)
[.net](#)
[Innowacje](#)
[Nauka](#)
[Technologie](#)

[Logowanie](#) [Rejestracja](#) [pl](#)

Newsletter

zapisz się



- [Nowe technologie](#)
- [Felieton](#)
- [Tygodnik "Nature"](#)
- [Edukacja](#)
- [Artykuły](#)
- [Przemysł](#)

[Strona główna](#) > [Artykuły](#)

Epitaksja jako proces otrzymywania warstw półprzewodnikowych

Epitaksja jest procesem polegającym na otrzymywaniu cienkich warstw, w szczególności materiałów półprzewodnikowych. Jest to proces wzrostu monokrystalicznej warstwy półprzewodnika na monokrystalicznym podłożu, w kierunku krystalograficznym, zgodnym z orientacją podłoża. Wzrastająca warstwa przedłuża strukturę kryształu podłoża - stąd termin epitaksjalny, który wywodzi się z greckiego *epi* - na i *taksis* - uporządkowanie. Odzworowywana jest struktura podłoża - orientacja przestrzenna podłoża, kształt i wielkość komórki elementarnej (*homoepitaksja*). Przy krystalizacji innego materiału niż materiał podłoża mówimy o *heteroepitaksji*.

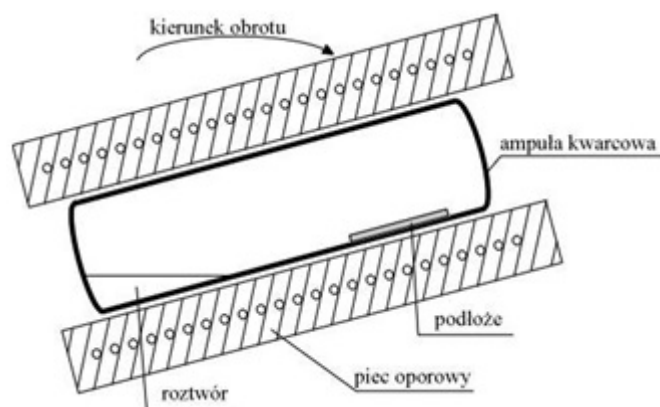
Na krystalicznym podłożu osadza się bardzo cienkie warstwy, z dokładnością 1-2 atomów, na przemian, raz z jednego materiału półprzewodnikowego, raz z drugiego. Odpowiedni dobór materiałów pozwala ograniczyć ruch nośników ładunku, czyli tzw. dziur lub elektronów, do bardzo cienkich płaszczyzn i sprawia, że przestaje on mieć charakter trójwymiarowy, a zyskuje dwuwymiarowość. Konsekwencje tego zjawiska są bardzo ważne, nie tylko z fizycznego punktu widzenia. Dzięki temu można tworzyć wydajniejsze źródła światła, np. diody i lasery półprzewodnikowe. Poza tym, mając ruchliwsze nośniki elektronowe, da się budować z tych materiałów także szybsze tranzystory. Najczęściej stosowanymi związkami w technologii osadzania warstw epitaksjalnych, jest krzem oraz związki typu A(III)B(V).

Rozróżnia się następujące techniki epitaksji: LPE - epitaksja z fazy ciekłej, VPE - epitaksja z fazy gazowej, MBE - epitaksja z wiązek molekularnych oraz MOVPE - epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych.

Epitaksja z fazy ciekłej - LPE

Metoda epitaksji z fazy ciekłej polega w skrócie na wytworzeniu roztworu osadzanego materiału w rozpuszczalniku (GaAs w galu), następnie homogenizacji roztworu (od 7-8 godzin do kilkudziesięciu godzin), zalaniu podłoża nasyconym roztworem (stopem), a następnie osiągnięciu stanu przesylenia. Przesycenie osiąga się poprzez wytworzenie gradientu temperatury. Powolne obniżanie temperatury (rzędu 0,1K/min.) powoduje zmniejszenie rozpuszczalności materiału rozpuszczonego w rozpuszczalniku. Dzięki temu następuje zmiana fazy - część substancji rozpuszczonej przechodzi z roztworu do fazy stałej i krystalizuje na podłożu.

W technice tej wykorzystuje się piec, w którym kontakt roztworu ciekłego z podłożem osiąga się przez obrót lub pochylenie pieca (Rys. 1). Czasami stosuje się pionowy piec, w którym podłoże jest zanurzane w roztworze. Możliwy jest również układ z komorami i ruchomym suwakiem, w układzie tym kolejne warstwy narastają przy kontakcie podłoża z różnymi roztworami.



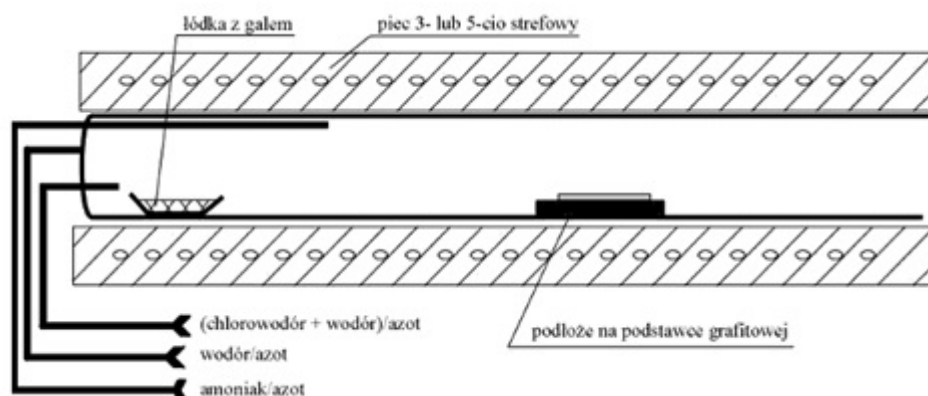
Rysunek 1. Prosty układ poziomy (przechyłany) osadzania warstw epitaksjalnych w technice LPE [1].

W technice LPE uzyskuje się bardzo wysokiej jakości warstwy epitaksjalne: mała ilość defektów strukturalnych i zanieczyszczeń, ostra granica metalurgiczna. Proces osadzania zachodzi w warunkach zbliżonych do równowagowych. Ograniczeniem tej techniki osadzania jest mała powierzchnia efektywna związana z efektem krawędziowym wzrostu i niemożliwość uzyskania warstw supersieci i studni kwantowych. Metoda czuła termicznie. Jest to metoda fizyczna

otrzymywania struktur epitaksjalnych. Istotną zaletą tej metody jest możliwość obniżenia temperatury procesu nawet o kilkaset stopni. Umożliwia bezpośrednie otrzymywanie struktur wielowarstwowych (wielokrotna epitaksja). Jej zaletą jest również możliwość zastosowania czystych pierwiastków bez przeprowadzania uprzednich syntez.

Epitaksja z fazy ciekłej - VPE

Do wytwarzania struktur epitaksjalnych A(III)B(V) stosuje się metodę wodorkową HVPE oraz chlorkową (halogenkową). Technikę VPE stosuje się praktycznie tylko do otrzymywania związków galu, przy czym źródłem galu jest gal metaliczny.



Rysunek 2. Schemat stanowiska HVPE do otrzymywania warstw GaN. Azot używany jest jako gaz płuczący w czasie postoju, załadunku i rozładunku reaktora. Wodór jest gazem nośnym używanym w czasie procesu [2].

Nazwa metody HVPE wywodzi się ze stosowania jako źródła wodorków pierwiastków V grupy układu okresowego (arsenu AsH_3 , fosforu PH_3 lub azotu NH_3). W technice HVPE stosowane są stosunkowo proste stanowiska technologiczne tj. 3- lub 5-ciostrzefowy piec oporowy oraz trzy linie gazowe. Łódka kwarcowa zawierająca metaliczny gal (chlorator) znajduje się w strefie co najmniej 850°C - po przepuszczeniu nad galami gazowego HCl rozcieńczonego wodorem powstaje lotny monochlorek galu, który transportowany jest do strefy osadzania. Po drodze miesza się on z amoniakiem. W wysokich temperaturach monochlorek galu i amoniak ulegają rozpadowi. W strefie osadzania ($1000\text{-}1050^\circ\text{C}$) atomowy azot i atomowy gal łączą się i osadzają na podłożu (szafirowym) (Rys. 2).

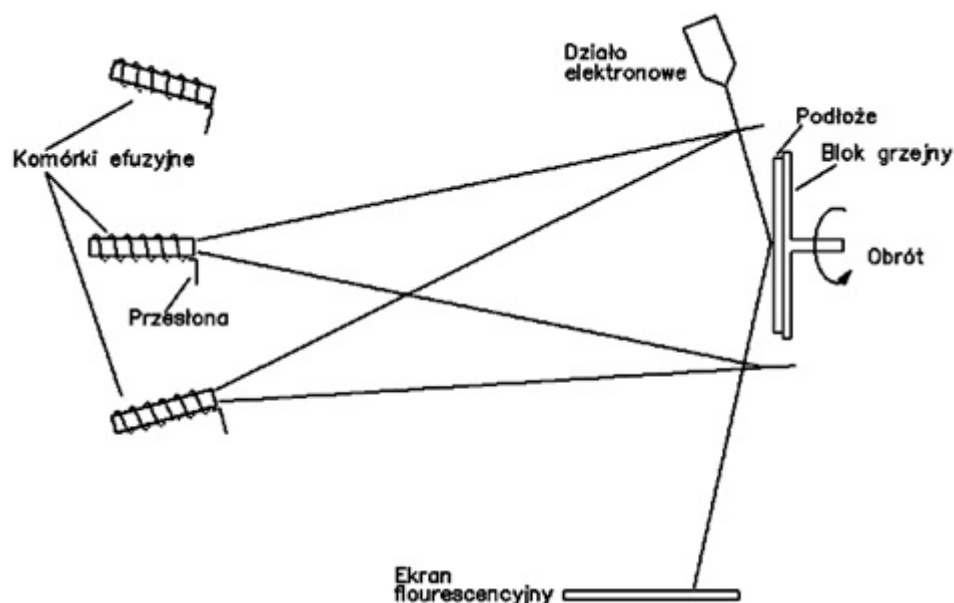
Główna różnica między metodą wodorkową a chlorkową polega na stosowaniu w metodzie chlorkowej jako źródła pierwiastków V grupy układu okresowego gazowych związków arsenu lub fosforu: AsCl_3 i PCl_3 . Metoda ta była rzadziej stosowana niż metoda wodorkowa. Jest to metoda chemiczna otrzymywania warstw epitaksjalnych. Metoda czuła termicznie. Występują tu stosunkowo duże szybkości osadzania. Osadzać można tylko te pierwiastki, których związki udało się przeprowadzić w stan gazowy - otrzymuje się proste związki półprzewodnikowe typu GaAs, czy GaP.

Technika VPE po latach zapomnienia przeżywa renesans związany z możliwością stosunkowo łatwego otrzymywanie grubych warstw azotku galu (10 - 500mm), które używane są (na razie na skalę laboratoryjną) jako podłoża do epitaksji struktur związków azotków grupy III układu okresowego o stosunkowo małej ilości defektów.

Epitaksja z wiązek molekularnych - MBE

MBE jest bardzo wyrafinowaną techniką osadzania cienkich warstw. Umożliwia ona osadzanie bardzo cienkich warstw rzędu nanometrów o ściśle określonym składzie chemicznym i precyzyjnym rozkładzie profilu koncentracji domieszki. Możliwe jest to dzięki doprowadzaniu do podłoża

składników warstwy oddzielnymi wiązkami molekularnymi. Całość procesu odbywa się w komorze o ultrawysokiej próżni (UHV) przy ciśnieniu rzędu 10Pa. Typowe stanowisko MBE wyposażone jest w tzw. efuzyjne komórki Knudsena ze źródłami pierwiastków i związków z indywidualnymi mechanicznymi przesłonami oraz w RHEED (Rys. 3).



Rysunek 3. Schemat systemu MBE [3].

Blok grzejny podłoża spełnia dwie ważne funkcje, mianowicie pozycjonuje podłoże na przecięciu się różnych wiązek molekuł i atomów oraz ogrzewa go do temperatury wzrostu warstw. Blok może być obracany i pochylany. W typowych zastosowaniach blok grzejny ma temperaturę rzędu 200-700°C. Temperatura podłoża jest parametrem, za pomocą którego steruje się kinetyką wzrostu warstw. Właściwa temperatura powoduje, że docierające do podłoża atomy mają wystarczającą energię do dyfuzji po jego powierzchni i znalezienia odpowiedniego miejsca w krystalizującej warstwie.

Bloki wykonywane są z molibdenu lub tantalu. Podłoże jest dostarczane do bloku zdalnie, poprzez służę w celu uniknięcia zanieczyszczenia bloku.

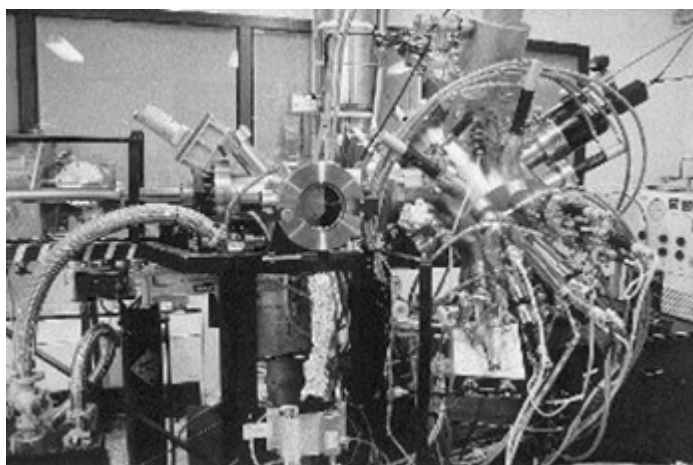
Komórki efuzyjne, wykonane najczęściej z pirolitycznego azotku boru (PBN), umożliwiają otrzymywanie atomowych lub molekularnych wiązek składników osadzonej warstwy, które są kierowane na grzane podłoże. Komórki są grzane radiacyjnie przez grzejniki elektryczne z regulacją temperatury z dokładnością lepszą niż $\pm 0,1\text{K}$. Są one termicznie odizolowane od reszty aparatury dyszami chłodzonymi ciekłym azotem, które poza tym kolimują wiązkę. Jednocześnie kriopompowanie i termiczna izolacja od reszty urządzenia minimalizuje odgazowanie. Każda komórka ma własną przesłonę mechaniczną umożliwiającą jej otwarcie lub zamknięcie. Typowe komórki mogą osiągnąć temperaturę rzędu 1600°C, a w wykonaniach specjalnych do 2000°C.

Temperatura źródła zależy od rodzaju materiału i żądanego stężenia reagentu. Komórki efuzyjne zapewniają stabilną szybkość parowania (rzędu 1%) przez okres wielu godzin. Stabilność ta jest wymagana ze względu na skład i grubość warstw.

Metale trudno topliwe (wolfram, tantal czy niob) parowane są przy pomocy działa elektronowego. Indywidualne przesłony mechaniczne pozwalają na sterowanie transportem masy do podłoża. Wykonywane są one z materiałów trudno topliwych, muszą jednocześnie być lekkie, aby możliwe było szybkie i dokładne odsłonięcie lub zasłonięcie wylotu źródła oraz odporne mechanicznie - przy wzroście złożonych struktur konieczne jest częste (nawet setki razy w jednym procesie osadzania) cykliczne otwieranie i zamykanie przesłon.

System pompowy UHV jest niezbędny w celu uzyskania wysokiej próżni w komorze reakcyjnej, m.in. po to aby zminimalizować ilość zanieczyszczeń tła. Typowe ciśnienie przy podłożu podczas parowania jest rzędu 10^{-3} - 10^{-2} Pa. Przy osadzaniu warstw półprzewodnikowych konieczne jest zachowanie poziomu elektrycznie aktywnych zanieczyszczeń poniżej 0,1 ppm. Chcąc spowodować takie odpompowanie zanieczyszczeń tła gazowego w komorze roboczej MBE, konieczne jest uzyskanie próżni rzędu 10^{-9} Pa (poziom ppm). Poziom koncentracji zanieczyszczeń w warstwach rzędu 10^{14}cm^{-3} jest granicznym osiągalnym poziomem w nowoczesnych stanowiskach MBE. Tzw. "czystą próżnię" uzyskuje się dzięki pompom turbomolekularnym i jonowym. Wspomagające pompowanie odbywa się dzięki chłodzonym ciekłym azotem sublimatorom tytanowym i kriopanelom.

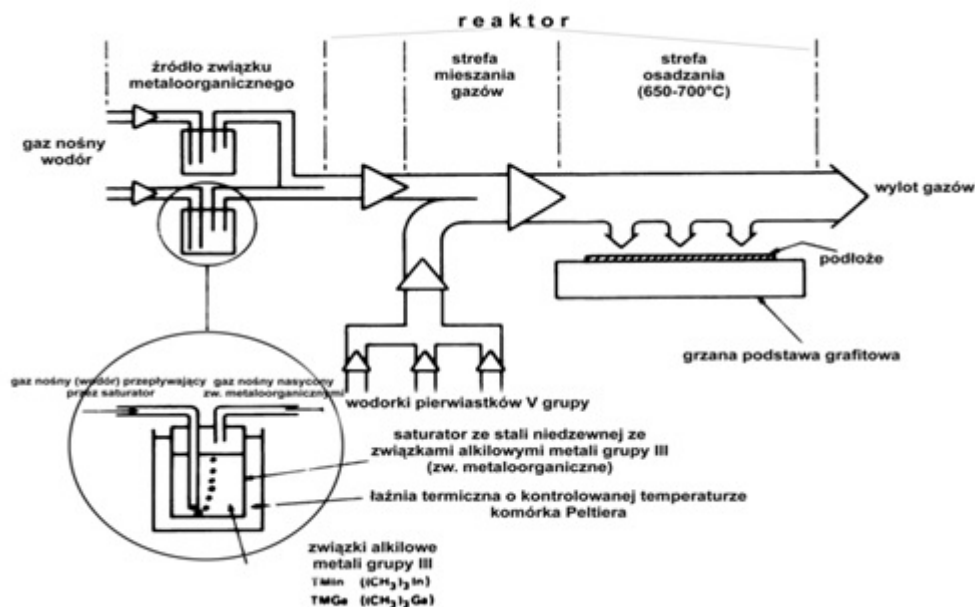
Piątym, dosyć ważnym i często stosowanym elementem stanowiska MBE jest urządzenie do dyfrakcji odbiciowej elektronów o dużych energiach (RHEED) (Rys. 4). Umożliwia ono kontrolę szybkości wzrostu i jakości krystalicznej warstwy. Można śledzić rekonstrukcję powierzchni podczas wzrostu. RHEED jest często sprzężony z komputerem sterującym otwieraniem i zamykaniem przesłon komórek efuzyjnych. Uzyskuje się wtedy bardzo płaskie powierzchnie warstw epitaksjalnych. Typowe szybkości osadzania warstwy nie przekraczają 20 nm/min., a z reguły są dużo mniejsze - rzędu kilku nm/min. Rozwijają się też nowe techniki takie jak MOMBE i GSMBE. Główna różnica polega na zastąpieniu wszystkich (lub części) źródeł tradycyjnych źródłami zawierającymi związki metaloorganiczne. Dodatkowo wprowadza się czasem niskoenergetyczną implantację jonową (podczas wzrostu warstwy), atmosferę zjonizowanego wodoru (uzyskiwanie warstw typu p) czy promieniowanie świetlne (stymulacja rozpadu reagentów - nie ma wtedy potrzeby przełączania zaworów czy otwierania lub zamykania przesłony).



Rysunek 4. Urządzenie do epitaksji związku półprzewodnikowego z wiązek molekularnych [4].

Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych - MOVPE

MOVPE Jest techniką epitaksjalną, polegającą na osadzaniu warstw ze związków metaloorganicznych, przy czym reagenty znajdują się w fazie gazowej. Osadzanie zachodzi przy ciśnieniu atmosferycznym lub obniżonym do 70 - 100 Tr (w obu przypadkach w systemie rury otwartej). Minimalne szybkości wzrostu warstw są rzędu kilku nm/min (Rys. 5).



Rysunek 5. Schemat systemu MOVPE [3].

MOVPE jest w odróżnieniu od MBE metodą chemicznego wytwarzania struktur epitaksjalnych. W przypadku epitaksji związków A(III)B(V) źródłami pierwiastków III grupy układu okresowego są związki metaloorganiczne (związki alkilowe), a pierwiastków V grupy - halogenki pierwiastków tej grupy (najczęściej wodorki), bądź ich mieszaniny z analogicznymi związkami metaloorganicznymi. Czasami stosowane są także samodzielnie występujące związki metaloorganiczne pierwiastków.

Gaz nośny (najczęściej wodór) przepływając przez saturator nasyca się parami związku metaloorganicznego, których stężenie określone jest temperaturą saturatora i transportuje te opary do reaktora. Tu dostarczane są także wodorki V grupy oraz (ewentualnie) domieszki. Jednorodna mieszanina gazów ulega w wysokiej temperaturze pirolizie i dochodzi do grzanego podłoża w postaci atomów lub cząsteczek osadzanej substancji, które są wiązane na jego powierzchni.

W reaktorze proces przebiega zgodnie z reakcją w warunkach dalekich od równowagi chemicznej, to znaczy, że dla typowych jego parametrów może zachodzić jedynie osadzanie. Jest to bardzo istotna różnica w porównaniu z techniką LPE, gdzie zachodzi równocześnie osadzanie i rozpuszczanie warstwy, a wynikowy kierunek i szybkość procesu silnie zależą od temperatury. Kinetyką wzrostu w technice MOVPE jest stosunkowo łatwo sterować. Jest ona względnie mało czuła na zmiany temperatury procesu (dopuszczalne wahania $\pm 5\text{K}$).

Skład fazy stałej, w stosowanych powszechnie warunkach wzrostu, makroskopowo regulowany jest przez sterowanie stosunkami ciśnień cząstkowych związków metaloorganicznych i wodorków w reaktorze. Mikroskopowo, skład osadzanej warstwy jest określony dyfuzją cząstek przez przygraniczny obszar fazy gazowej.

Technika MOVPE jest mniej skomplikowana pod względem realizacji aparaturowej od klasycznej VPE. Wymagany jest przede wszystkim szczelny reaktor i grzanie indukcyjne lub radiacyjne (lampy halogenowe) grafitowej podstawy podłoża. Wykazuje małą czułość na zmiany temperatury procesu.

Zaletą jest łatwość sterowania składem osadzanej warstwy oraz możliwość otrzymywania jednorodnych struktur na dużych powierzchniach.

Wadą MOVPE jest toksyczność i wybuchowość związków chemicznych i gazów oraz możliwość

niezamierzonego domieszkowania warstw węglem.

Podsumowanie

Dla szeregu zastosowań (mikrosystemy, optoelektronika, układy scalone) potrzebne jest wytworzenie struktur przestrzennych, takich jak rowki (V- i U-rowki), czy światłowody planarne. Robi się to po to, aby można było sprzęgać układy mikroelektroniczne z optoelektronicznymi i mikromechanicznymi, a także z czujnikami różnego rodzaju.

Tworzenie warstw epitaksjalnych realizuje się przez epitaksje selektywne oraz epitaksje na profilowanym podłożu. Różnica między tymi technikami polega na tym, że epitaksja selektywna odbywa się na podłożu zamaskowanym dielektrykiem i warstwa osadzana jest w oknach, zaś w przypadku epitaksji na profilowanym podłożu, wytrawiane są różne kształty w podłożu (najczęściej prostokąty). Następnie usuwana jest maska i warstwa osadzana jest na dnie zagłębienia, na zboczach i na powierzchni podłoża.

Autor: Karolina Wójciuk

Literatura:

1. <http://www-old.wemif.pwr.wroc.pl/zpp/stary/optoelektronika/wstep-do-optoelektroniki/part7.html>

2. <http://www-old.wemif.pwr.wroc.pl/zpp/stary/optoelektronika/wstep-do-optoelektroniki/part8.html>

3. <http://pldocs.org/docs/index-152636.html>

4. <http://www.forumakad.pl/archiwum/2002/04/artykuly/22-bn-spintronika.htm>

<https://laboratoria.net/artykul/20796.html>

Informacje dnia: [Mity na temat epilepsji Marzec był drugim najcieplejszym miesiącem w Europie](#) [Sporadyczne picie dużych ilości alkoholu W nagłych przypadkach ChatGPT Health często uspokaja](#) [Dieta bogata w warzywa i owoce zmniejsza ryzyko demencji nawet u seniorów](#) [Nie kompromitujcie nas, czyli jak chronić dane biometryczne](#) [Mity na temat epilepsji Marzec był drugim najcieplejszym miesiącem w Europie](#) [Sporadyczne picie dużych ilości alkoholu W nagłych przypadkach ChatGPT Health często uspokaja](#) [Dieta bogata w warzywa i owoce zmniejsza](#) [ryzyko demencji nawet u seniorów](#) [Nie kompromitujcie nas, czyli jak chronić dane biometryczne](#)

Partnerzy